文章编号: 1004-0609(2008)S1-0326-05

α-Co(OH)₂的合成及其电化学电容行为

杨幼平,赵世兴,黄可龙,曾雯雯,刘素琴,张平民

(中南大学 化学与化工学院, 长沙 410083)

摘 要:以 CoCl₂为钴源,六次甲基四胺(HMT)为沉淀剂,十二烷基硫酸钠(SDS)为表面活性剂,当溶剂配比(即 无水乙醇与去离子水的体积比)为1:9时,采用均匀沉淀法合成水滑石结构的α-Co(OH)₂。用 X 射线衍射和扫描电 镜对合成产物的物相和形貌进行表征,通过恒电流充放电和循环伏安法研究α-Co(OH)₂电极的电化学电容行为。 结果表明:在1 mol/L KOH 溶液中,-0.2~0.45 V (vs SCE)电位范围内,5 mA 电流充放电时,合成的α-Co(OH)₂ 单电极的初始比容量为184.28 F/g,经过 800次循环后样品的比容量仍保持在 90%以上。 关键词:α-Co(OH)₂;均匀沉淀法;比容量;电化学电容器 **中图分类号**:O 646;O 614.81⁺2 **文献标识码**:A

Synthesis and electrochemical capacitance of α -Co(OH)₂

YANG You-ping, ZHAO Shi-xing, HUANG Ke-long, ZENG Wen-wen, LIU Su-qin, ZHANG Ping-min

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The α -Co(OH)₂ with hydrotalcite-like structure was synthesized by homogeneous precipitation method using cobalt chloride as source of cobalt, hexamethylenetetramine(HMT) as precipitating agent and sodium dodecyl sulfate (SDS) as surface active agent at the solvent ratio (volume ratio of ethanol to deionized water) of 1:9. The structure and surface morphology of α -Co(OH)₂ synthesized were characterized by using X-ray diffractometry and scanning electron microscopy. The electrochemical performances of α -Co(OH)₂ were tested with galvanostatic charge-discharge and cyclic voltammetry(CV). The results show that the initial specific capacitance of α -Co(OH)₂ electrode reaches 184.28 F/g in 1 mol/L KOH electrolyte in the potential range of -0.2-0.45 V(vs SCE) at the charge-discharge current of 5 mA, and the specific capacitance of 90% is maintained after 800 charge-discharge cycles.

Key words: a-Co(OH)₂; homogeneous precipitation method; specific capacitance; electrochemical capacitor

超级电容器作为一种新型储能装置^[1],具有放电 比功率高、瞬时充放电性能优异、循环寿命长等优点, 可作为无污染的小型后备电源用于多种电器设备;同 时,它可与电池共同组成复合电源,为电动汽车提供 动力,近年来受到广泛关注并得到快速发展^[2-3]。为了 获得高性能的超级电容器,开发具有高比电容量的电 极材料是最为核心的课题。目前,人们对电化学电容 器电极材料的研究主要有:炭材料^[4-6]、金属氧化物及 其水合物材料^[7-9]和导电聚合物材料^[10-12]。炭材料性 能稳定、价格便宜,但电极阻抗较大、放电功率密度 低。金属氧化物 RuO₂的比容量高达 760 F/g^[7],在容 量和导电性方面性能优良,但价格昂贵。导电聚合物 具有原料易得、合成简便、化学稳定性和电化学氧化 还原可逆性良好等特点,但因循环性能不好、内阻较

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50542004);中南大学"大学生创新创业启航行动"重点资助创新项目(ZRE05)通讯作者:黄可龙,教授,博士;电话:0731-8879850; E-mail:klhuang@mail.csu.edu.cn

大,限制了它的应用^[12]。由于 Co(OH)₂的理论比容量 为 3 458 F/g,以 Co(OH)₂作为超级电容器的活性物质 也取得了很大的进展^[13-14]。如张密林等^[14]采用沉淀转 化法合成了粒径小于 20 nm 的β-Co(OH)₂,其单电极 比容量为 92 F/g,电极阻抗较小。经过上万次循环后 电极上的 Co(OH)₂逐渐转变成 Co₃O₄,但是电极阻抗 并没有太大的变化,在 10 mA/cm²下的放电比容量提 高到 133 F/g。

目前制备 Co(OH)₂的方法有沉淀转化法^[14]、超声 波法^[15]、均匀沉淀法^[16]等,所得到的产物大都是水镁 石结构的 β-Co(OH)₂。这是由于 Co(OH)₂在 pH 值大于 8 时很容易被氧化,转化为热力学较稳定的水镁石结 构的 β-Co(OH)₂,使其比电容降低。为此,本文作者 以 CoCl₂为钴源,有机弱碱六次甲基四胺(HMT)为沉 淀剂,十二烷基硫酸钠(SDS)为表面活性剂,反应时 HMT 缓慢水解产生 OH⁻,可控制体系的 pH 值,从而 使沉淀均匀,合成了水滑石结构的 α-Co(OH)₂,并将 其作为活性物质制备电极,以1 mol/L KOH 水溶液为 电解液,通过恒电流充放电和循环伏安法研究其电化 学电容行为。

1 实验

1.1 样品的制备

将 10 mmol CoCl₂溶于 200 mL 无水乙醇与水(体 积比为 1:9)的混合溶液中,加入 10 mL 5g/L SDS 溶液, 在 90 ℃和磁力搅拌下缓慢滴加过量的 HMT,反应 1 h,然后自然冷却至室温。将绿色沉淀离心分离,依 次用去离子水和无水乙醇各洗涤 3 次,于 60 ℃真空干 燥 5 h 得到样品。

1.2 样品的表征

采用日本理学的 Rigaku D/Max-2500 型 18 kW 转靶 X 射线粉末衍射仪(Cu K_a射线,波长为 0.154 056 nm,管电压为 40 kV,管电流为 250 mA,步宽为 0.02°, 扫描范围为 5°~80°)对样品进行 X 射线衍射分析; 采用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜观察样品的形 貌。

1.3 电化学性能测试

将合成的 Co(OH)₂ 粉末与乙炔黑、PTFE 按质量 比为 75:15:10 混合,在 15 MPa 压力下将混合物压在 不锈钢网上,制成 1.0 cm×1.0 cm 的电极。以饱和甘 汞电极(SCE)作参比电极, 1.5 cm×1.5 cm 的铂电极作 辅助电极, Co(OH)2 电极作工作电极, 1 mol/L KOH 溶液作电解液组成三电极体系,在 CHI660 电化学工 作站(上海辰华仪器公司)上进行循环伏安测试和恒流 充放电测试。

2 结果和讨论

2.1 样品的表征

合成样品的 X 射线衍射谱如图 1 所示。由图 1 可 以看出, 衍射峰是水滑石结构中的(003)和(006)晶面衍 射导致, 与文献[16]中所报道的嵌入十二烷基硫酸根 阴离子的 α-Co(OH)₂ 的 XRD 谱中的位置一致。因此, 合成的产物是嵌入了十二烷基硫酸根阴离子的 α-Co(OH)₂。由于采用弱有机碱作为沉淀剂, 能够很好 地控制体系的 pH 值, 可防止产物在 pH 过高时转化为 热力学性能更稳定的 β-Co(OH)₂。



图1 样品的 X 射线衍射谱

Fig.1 XRD pattern of sample

样品的扫描电镜照片如图 2 所示。由图 2 可以看出,样品表面为片状结构,其比表面积较大。

2.2 电化学性能

2.2.1 恒电流充放电性能

图 3 所示为 α-Co(OH)₂ 电极在 1 mol/L KOH 溶液 中不同电流下的充放电曲线图。由图 3 可见,充放电 曲线呈现较规整的三角形对称分布,电极的放电曲线



- 图 2 样品的扫描电镜照片
- Fig.2 SEM image of sample





Fig.3 Charge-discharge curves of α -Co(OH)₂ electrode at different currents

基本上是直线,即电极电位随时间呈线性变化,也就 是说恒流充放电曲线的斜率基本上恒定,具有较好的 电容性能。

可通过如下公式计算 Co(OH)2 电极的比电容 C:

$$C = It/(\Delta Vm) \tag{1}$$

式中 I为放电电流, A; t为总的放电时间, s; m为 Co(OH)₂活性物质的质量, g; ΔV 为实际的放电电位 降, V; C是单电极比电容, F/g。

由式(1)可计算出,当放电电流分别为 2、3 和 5 mA 时的比电容分别为 237.78、205.68 和 184.28 F/g。

由图 3 还可以看出,随着电流的减小,比容量呈

增加趋势。这是由于充放电进行是否完全不仅与电解 液中离子运动速率有关,还与其在电极表面沉积的时 间有关。在较大的电流下,质子进入活性物质体相较 少,活性物质的利用率低,从而比容量较低;随着电 流的减小,离子运动速率变慢,电极反应不仅发生在 电极表面,而且发生在活性物质体相中,电极材料中 活性物质的利用率较高,使得充放电比较完全,因而 电容性能较好,比容量较大。

2.2.2 循环伏安特性

在常温下,采用三电极体系,以 α-Co(OH)2 电极 为工作电极, 铂片为对电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参 比电极,电解液为1 mol/L KOH 水溶液,扫描电压范 围为-0.2~0.45 V(vs SCE),以不同扫描速率对样品进 行循环伏安扫描,结果如图4所示。从图4可以看出, 随着扫描速率的增大,峰电流的大小和扫描速率的平 方根成正比,反映电极具有良好的电化学性能。图 4 中曲线在扫描方向反向时,电流几乎在瞬间反应,表 现在伏安曲线上有一段基本和横轴垂直的曲线,这表 明电极具有较小的阻抗。电位在 0.2~0.45 V 范围内返 扫时这条线段较长,而到-0.1 V返扫时垂直线段很短。 这说明电极上的+3价钴含量增大时,电极阻抗减小。 Co(OH)2 结构与 Ni(OH)2 结构相似, 电极反应都属于 固相质子传递过程,氧化后生成氧离子的空穴能使导 电性增强[17],故随着+2价钴离子含量增大,电极导电 性降低。从图4还可以看出,随着电流增大,还原峰 大小基本不变,而氧化峰则向右移动,逐步增大。其 原因可能是 Co(OH), 的电阻较大, 随着扫描速率的增



图 4 不同扫描速率下 α-Co(OH)₂ 电极的循环伏安图

Fig.4 Cyclic voltammograms of α -Co(OH)₂ electrode at different scanning rates

大,氧化电流增大,使电极极化电势增大,峰电流对 应的电位增大,从而氧化峰向右移动,而还原峰位置 基本不变是由于+3价钴离子的导电性比Co(OH)2的导 电性好,因此产生的过电势很小,对应的电位也基本 不会改变。根据图 4 中氧化峰和还原峰电流所对应的 电位,认为氢氧化钴的电化学反应如下:

$$Co(OH)_2 + OH^{-} \underbrace{\underbrace{Charge}_{Discharge}} CoOOH + H_2O + e^{-}$$
(2)

结合恒电流充放电曲线形状,表明材料具备典型的电容器的充放电特征。可以看到,1mV/s扫描时,0~0.1 V电位范围内有一氧化峰,峰电流对应的电极反应是式(2)的正向反应,负向反应对应的是0V左右的还原峰,两者的电位差为86.8mV,大于57mV,说明此过程为准可逆过程。

2.2.3 循环性能

图 5 所示为 α-Co(OH)₂ 电极在 5 mA 电流下放电 比容量随循环次数的变化关系曲线。由图 5 可见,样 品电极的比容量最大值可达 184.28 F/g, 6 次循环后比 容量稳定在 182.81 F/g,在 800 次循环后,比容量为 166.45 F/g,容量保持率为 90.32%。



图 5 α-Co(OH)₂电极的循环性能 **Fig.5** Cycling performance of α-Co(OH)₂ electrode

3 结论

1) 以 CoCl₂为钴源, 六次甲基四胺为沉淀剂, 十 二烷基硫酸钠为表面活性剂, 在无水乙醇与水的体积 比为 1:9, 温度为 90 ℃, 反应时间为 1 h 时, 采用均 匀沉淀法制备水滑石结构的 α-Co(OH)₂。 在 5 mA 恒流放电下, α-Co(OH)₂的比电容为
 184.28 F/g, 作为超级电容器的活性材料经过 800 次充 放电循环后其比电容仍保持在 90%以上。

REFERENCES

- CONWAY B E. Eletrochemical supercapacitors [M]. New York: Kluwer Academic Plenum Publishers, 1999.
- [2] CONWAY B E. Transition from "supercapacitor" to "battery" behavior in electrochemical energy storage [J]. J Electrochem Soc, 1991, 138(6): 1539–1548.
- [3] KOTZ R, CARLEN M. Principles and applications of electrochemical capacitors [J]. Electrochemical Acta, 2000, 45: 2483–2498.
- [4] NIAN Y R, TENG H. Nitric acid modification of activated carbon electrodes for improvement of electrochemical capacitance [J]. J Electrochem Soc, 2002, 149(8): A1008– A1014.
- [5] SULLIVAN M G, SCHNYDER B, BARTSCH M, ALLIATA D, BARBERO C, IMHOF R, KOTZ R. Electrochemically modified glassy carbon for capacitor electrodes: Characterization of thick anodic layers by cyclic voltammetry, differential electrochemical mass spectrometry, spectroscopic ellipsometry, X-ray photoelectron spectroscopy, FTIR, and AFM [J]. J Electrochem Soc, 2000, 147(7): 2636–2643.
- [6] GAMBY J, TABERMA P L, SIMMON P, FAUVARQUE J F, CHESNEAU M. Studies and characterizations of various activated carbons used for carbon /carbon super-capacitors [J]. Journal of Power Sources, 2001, 101: 109–116.
- [7] ZHENG J P, CYGAN P J, JOW T R. Hydrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors [J]. J Electrochem Soc, 1995, 142(8): 2699–2703.
- [8] SHINDE V R, MAHADIK S B, GUJAR T P, LOKHANDE C D. Supercapacitive cobalt oxide (Co₃O₄) thin films by spray pyrolysis [J]. Applied Surface Science, 2006, 252: 7487–7492.
- [9] 李 俊, 王先友, 黄庆华, 戴春玲. 超级电容器 MnO₂/CRF 复合电极材料的制备及性能的研究[J]. 功能材料, 2006, 37(12): 1938-1941.

LI Jun, WANG Xian-you, HUANG Qing-hua, DAI Chun-ling. Study on the preparation and performance of MnO₂/CRF composite electrodes for the application of supercapacitor [J]. Journal of Functional Materials, 2006, 37(12): 1938–1941.

[10] MASTRAGOSINA M, ARBIZZANI C, SOAVI F. Polymer-based supercapacitors [J]. Journal of Power Sources, 2001, 97/98: 812–815.

[11] 赖延清, 卢海, 张治安, 李 晶, 李 劼, 刘业翔. 聚苯胺纳米

纤维的界面聚合法合成及电化学电容行为[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2007, 38(6): 1110-1114.

LAI Yan-qing, LU Hai, ZHANG Zhi-an, LI Jing, LI Jie, LIU Ye-xiang. Preparation and capacitive performance of polyaniline nanofibers by interfacial polymerization [J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2007, 38(6): 1110–1114.

- [12] FRACKOWIAK E, KHOMENKO V, JUREWICZ K, LOTA K, BEGUIN F. Supercapacitors based on conducting polymers/ nanotubes composites [J]. Journal of Power Sources, 2006, 153(2): 413–418
- [13] 原长洲,张校刚,高博.多孔 Co(OH)₂ 的制备及其超电容特 性[J]. 应用化学, 2006, 23(4): 456-458.
 YUAN Chang-zhou, ZHANG Xiao-gang, GAO Bo. Synthesis and electrochemical capacitance of porous Co(OH)₂ [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2006, 23(4): 456-458.

- [14] 张密林,刘志祥. 沉淀转化法制备的 Co(OH)₂ 的超级电容特 性[J]. 无机化学学报, 2002, 18(5): 513-517.
 ZHANG Mi-lin, LIU Zhi-xiang. Supercapacitor characteristics of Co(OH)₂ synthesized by deposition transformation [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2002, 18(5): 513-517.
- [15] JEEVANANDAM P, KOLTYPIN Y, GEDANKEN A, MASTAI Y. Synthesis of α-cobalt(II) hydroxide using ultrasound radiation [J]. J Mater Chem, 2000, 10: 511–514.
- [16] LIU Zhao-ping, MA Ren-zhi, OSADA M, TAKADA K, SASAKI T. Selective and controlled synthesis of α- and β-cobalt hydroxides in highly developed hexagonal platelets [J]. J Am Chem Soc, 2005, 127(40): 13869–13874.
- [17] 吕鸣祥. 化学电源[M]. 天津: 天津大学出版社, 1992.
 LÜ Ming-xiang. Chemical power source [M]. Tianjin: Tianjin University Press, 1992.

(编辑 李向群)